

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

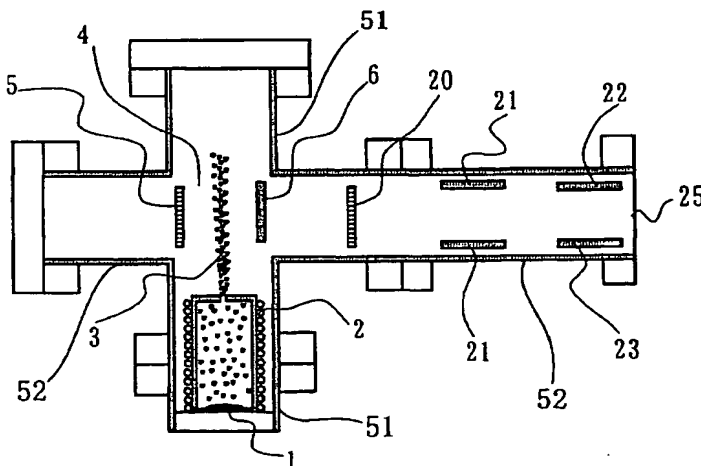
(10) 国際公開番号
WO 03/092033 A1

- (51) 国際特許分類: H01J 27/02, 37/08, 27/20, 27/08, 27/24, 27/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05145
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-120091 2002 年 4 月 23 日 (23.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 藤本 俊幸 (FUJIMOTO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2内 Ibaraki (JP). 一村 信吾 (ICHIMURA, Shingo) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2内 Ibaraki (JP). 野中 秀彦 (NONAKA, Hidehiko) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2内 Ibaraki (JP). 黒河 明 (KUROKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくば中央第2内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三 (IIDA, Toshizo); 〒105-0004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POLYNUCLEAR METAL MOLECULAR BEAM APPARATUS

(54) 発明の名称: 多核金属分子ビーム装置



(57) Abstract: A polynuclear metal molecular beam apparatus which produces an ion beam using a polynuclear metal molecule such as a metal cluster complex or a ligand stabilized metal cluster. A polynuclear metal molecule (1) is vaporized and ionized by an ionizing means such as electron impact, light irradiation, plasma ionization, application of electric field, or electric charge transfer in an ionization chamber (4).

(57) 要約:

金属クラスター錯体や配位子安定化金属クラスター等の多核金属分子を用いてイオンビームを生成する多核金属分子ビーム装置。

多核金属分子(1)は気化され、イオン化室(4)において、電子衝撃、光照射、プラズマイオン化、電界、電荷移動等の各種イオン化手段によりイオン化される。



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

分子ビーム装置

5 技術分野

本発明は、化学的に安定な金属クラスター錯体等の多核金属分子を用いることにより、基板の超精密加工や修飾に利用できる多核金属分子ビーム装置に関する。

10 背景技術

横方向エッチング等、クラスターの優れた特性を利用して、基板を超精密に加工するためにクラスターイオンビーム装置が用いられるが、従来の公知のクラスタービーム源では、例えば、特開 2002-38257 号公報、特開 2001-158956 号公報に記載
15 されているように、化学的に不安定な希ガスクラスターを用いているために、安定したビームを得るのが困難であった。

また、クラスターを基板上に堆積させ薄膜を調製する目的で用いられる従来のクラスターイオンビーム装置では、不活性ガス雰囲気
20 下で気化した原子の衝突会合を利用するため、クラスターのサイズを揃えるのが困難であった。

更に、クラスターを生成させるための装置が大がかりになるといった問題があった。

発明の要約

25 本発明は、多核金属分子を用いてイオンビームを生成することを

特徴とする多核金属分子ビーム装置である。

また、本発明は、多核金属分子の気化手段、イオン化手段、加速手段、収束手段および走査手段を備えたことを特徴とする多核金属分子ビーム装置である。

- 5 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、添付の図面とともに考慮することにより、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、本発明の第 1 実施態様の正面図であり、蒸気圧を有する
10 多核金属分子をイオン化する状態を説明する図である。

図 2 は、図 1 に示したイオン化室の拡大図であり、電子衝撃により多核金属分子がイオン化される状態を説明する図である。

図 3 (a) ~ 図 3 (c) はそれぞれ、イオン化された多核金属分子の加速、収束、走査の状態を説明する図である。

- 15 図 4 は、光照射により多核金属分子がイオン化される状態を説明する図である。

図 5 は、本発明の第 2 実施態様の正面図であり、蒸気圧を持たない多核金属分子をイオン化する状態を説明する図である。

図 6 は、図 5 に示したイオン化室の拡大図である。

- 20 図 7 (a) は、本発明の第 3 実施態様の正面図であり、図 7 (b) は、本発明の第 3 実施態様において、蒸気圧を持たない多核金属分子のミストに電荷を与えてイオン化する状態を説明する図である。

- 図 8 は、本発明の第 4 実施態様の正面図であり、難溶性でかつ、蒸気圧を持たない多核金属分子あるいは蒸気圧が小さい多核金属分子
25 を気化させると同時にイオン化する状態を説明する図である。

図 9 は、多核金属分子イオンの質量分析結果を示したグラフである。

発明の開示

5 本発明によれば、以下の手段が提供される。

(1) 多核金属分子を用いてイオンビームを生成することを特徴とする多核金属分子ビーム装置。

(2) 気化又は霧化させた多核金属分子をイオン化することを特徴とする(1)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

10 (3) 気化又は霧化させた多核金属分子を電子衝撃によりイオン化することを特徴とする(2)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

(4) 気化又は霧化させた多核金属分子を光照射によりイオン化することを特徴とする(2)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

15 (5) 気化又は霧化させた多核金属分子をプラズマによりイオン化することを特徴とする(2)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

(6) 気化又は霧化させた多核金属分子を電界によりイオン化することを特徴とする(2)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

20 (7) 気化又は霧化させた多核金属分子を高励起電子の電荷交換を用いてイオン化することを特徴とする(2)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

(8) 多核金属分子を気化させると同時にイオン化することを特徴とする(1)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

(9) 多核金属分子をレーザーアブレーションによりイオン化することを特徴とする(8)項に記載の多核金属分子ビーム装置。

25 (10) 多核金属分子を溶媒に溶解後、ミスト状に生成し、該多核

金属分子のミストに電荷を与えてイオン化することを特徴とする

(1) ~ (7) のいずれか 1 項に記載の多核金属分子ビーム装置。

(11) 多核金属分子の気化手段、イオン化手段、加速手段、収束手段および走査手段を備えたことを特徴とする多核金属分子ビーム

5 装置。

本明細書において、多核金属分子とは、化学的反應によって合成でき、分子内に複数個の金属原子を包含し単離可能な化合物を意味する。多核金属分子の代表例としては、金属クラスター錯体や、

Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ 等の配位子安定化金属クラスター (ligand-
10 stabilized metal cluster) 等が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい一実施態様を図面に基づき説明する。なお、各図の説明において同一の要素には同一の符号を付す。

15 第 1 実施態様

図 1 は、本発明の第 1 実施態様を示したものであり、Rh₄(CO)₁₂ 等の蒸気圧を有する多核金属分子に適応した例である。

図 1 に示した分子ビーム装置は、多核金属分子の気化に用いられる管 5 1 と分子ビーム発生方向の管 5 2 とが交差した形態である。

20 管 5 1 の端部に小型ルツボ 2 が配置され、小型ルツボ 2 の中に多核金属分子 1 が充填される。管 5 2 には、加速電極 20、収束電極 21、走査電極 22、23 が設けられ、管 5 2 の一端はビーム出口 25 として開放されている。イオン化室 4 は管 5 1 と管 5 2 とが交差した部分であり、このイオン化室 4 において多核金属分子 1 が、電子衝撃、光照射、プラズマイオン化 (放電によるプラズマイオン化、

又は放電現象を用いないプラズマイオン化)、電界、電荷移動等の各種イオン化手段によりイオン化される。イオン化室4の構成は限定されず、上記の各種イオン化手段に合わせて適宜選択される。図1に示した装置は、該イオン化手段が電子衝撃の場合であり、イオン化室4にはフィラメント5および対向電極6が設けられている。

なお、該イオン化手段がプラズマイオン化の場合は、例えば、適当な圧力のガス分子に電場を印加することによって放電させプラズマを生成し、多核金属分子をその中に通すことによってイオン化する。また、グロー放電によって生成したプラズマを多核金属分子の固体に照射し、多核金属分子を気化させると同時にイオン化してもよい。さらに、プラズマの発生方法は上述のものには限定されず、放電現象を用いないプラズマ発生法(例えば、ECRプラズマ:電磁波による誘導加熱によるプラズマ)であってもよい。

また、該イオン化手段が電界の場合は、多核金属分子に高電界をかけることによってイオン化する。まず、FEM(電界放射顕微鏡)やFIM(電界イオン顕微鏡)にて見るように、対象となる材料(本発明においては多核金属分子の固体)を鋭利に尖らせ、次いで、対抗電極との間に高電圧を印加することによって先端に電界を集中させて気化させると同時にイオン化してもよい。

なお、該イオン化手段が光照射の場合は、後述の第2実施態様において説明する。また、該イオン化手段が電荷移動(例えば高励起電子の電荷交換)の場合は、後述の第3実施態様において説明する。

次に、本発明の第1実施態様の作用について、図1、図2、並びに図3(a)~図3(c)を参照しながら説明する。まず、小型ルツボ2の温度を上昇させ、小型ルツボ2の中に充填された多核金属

分子 1 を多核金属分子蒸気 3 に変換する。この際、一定の温度となるように高精度に制御することによって、均一な多核金属分子蒸気 3 を得ることができる。このときの温度は、多核金属分子の種類によって異なるが、通常 30℃～200℃、好ましくは 60℃～130℃に設定される。蒸気となった多核金属分子は、小型ルツボ 2 の上部から上昇してイオン化室 4 に移動し、ここで電子衝撃によってイオン化される。

図 2 は、図 1 に示したイオン化室 4 の拡大図であり、電子衝撃により多核金属分子がイオン化される状態を説明した図である。図 2 に示すイオン化室 4 内には、通電されると熱電子が生じるフィラメント 5 および対向電極 6 が備えられている。フィラメント 5 の素材は特に限定されないが、タングステン等が挙げられる。また、対向電極 6 の素材は特に限定されないが、タンタル等が挙げられる。

図 2 において、フィラメント 5 に通電することにより生じた熱電子は、対向電極 6 に印加される電圧（数十～100V 程度）によって矢印 8 の方向に加速され、矢印 7 方向に上昇してくる多核金属分子蒸気 3 と衝突する。エネルギーを持った電子の衝突により、多核金属分子 3 はイオン化される（図中の符号 19 はイオン化された多核金属分子を示す）。

図 3（a）～図 3（c）はそれぞれ管 52 内の多核金属分子イオンの流れを説明する図である。イオン化された多核金属分子の流れ 19 は、図 3（a）に示すように、イオン化された多核金属分子 19 と逆電荷で数百～数千ボルトの電圧を印加されたタンタル等からなる加速電極 20 の作る電場によって矢印の方向に加速され、図 1 に示した出口 25 の方向に向かう。なお、図 3（a）中、HV は

高電圧を印加する部分を示す。

加速された多核金属分子イオン 19 は、図 3 (b) に示すように、多核金属分子イオンと同電荷の電圧を印加された収束電極 21 の作る電場によって軌道を曲げられ、収束される。収束電極 21 に印加
5 する電圧が高いほど強く曲がるので、印加する電圧を制御することによってビームのサイズ、形を制御することができる。

加速・収束された多核金属分子イオン 19 のビームは、図 3 (c) に示すように、該多核金属分子イオンと同電荷の電圧を印加された走査電極 22 および多核金属分子イオンと逆電荷の電圧を印加され
10 た走査電極 23 の作る電場によって軌道を曲げられる。その際、電場の強さを制御することによって、多核金属分子イオンビームの走査を制御することができる。多核金属分子イオン 19 に高い運動エネルギーを与えると、エッチングによる基板の加工の可能なビームとなる。また、多核金属分子イオン 19 に与える運動エネルギーを
15 小さくすると、基板表面への堆積が可能なビームとなる。

第 2 実施態様

次に、イオン化手段が光照射の場合を説明する。図 4 はイオン化室 4 の拡大図であり、光照射により多核金属分子がイオン化される状態を説明した図である。図 4 に示すイオン化室 4 には窓 9 が設け
20 られており、窓 9 から集束レンズ 10 で集束された光 11 が照射される。窓 9 の素材は特に限定されず光 11 を透過するものであればよく、例えば合成石英等が挙げられる。また、光 11 の光源は、光照射によって多核金属分子をイオン化することができるものであれば特に限定されず、例えばエキシマレーザー等が好ましい例として
25 挙げられる。

図 4 において、矢印 7 方向に上昇してくる多核金属分子蒸気 3 に光 1 1 が照射されることにより、単光子あるいは多光子イオン化によって多核金属分子 3 がイオン化される（図中の符号 1 9 はイオン化された多核金属分子を示す）。

- 5 この実施態様の分子ビーム装置の他の構成や作用、効果は、第 1 実施態様の分子ビーム装置とほぼ同様であるのでそれらの説明は省略する。

第 3 実施態様

- 図 5 は、本発明の第 3 実施態様を示したものであり、
- 10 $[N(CH_2CH_3)_4]_2[Pt_{12}(CO)_{24}]$ 等の蒸気圧を持たない多核金属分子に適応した例である。なお、本実施態様は、蒸気圧を有する多核金属分子にも適用することができる。

- 図 5 に示した分子ビーム装置は、高励起電子（Rydberg 電子）の電荷交換を用いて、多核金属分子をイオン化するものであり、高励起電子の発生に用いられる管 5 3 と分子ビーム発生方向の管 5 4 とが交差した形態である。管 5 3 の端部に小型ルツボ 2 が配置され、小型ルツボ 2 の中に高励起電子発生物質 1 6 が充填される。高励起電子発生物質 1 6 としては例えばセシウムが挙げられる。管 5 4 の端部にはキャピラリー 1 2 が配置され、キャピラリー 1 2 内に多核金属分子溶液が導入される。キャピラリー 1 2 の出口部分 1 4 近傍にはスキマー 1 3 が配置される。管 5 4 には排気管 5 5 及び 5 6 が設けられており、管 5 5 及び 5 6 から排気してスキマー 1 3 から差動排気を行うことにより、キャピラリー出口 1 4 から多核金属分子溶液のミスト 1 5 が発生する。なお、管 5 4 中、キャピラリー 1 2 が配置されている部分は大気圧状態であるが、スキマー 1 3 が配置

された部分からビーム出口までは高真空状態となっている。イオン化室 4 は管 5 3 と管 5 4 とが交差した部分であり、このイオン化室 4 において多核金属分子 1 が、電荷移動によりイオン化される。なお、図示していないが、ビーム出口近傍の構成（加速電極、収束電極、走査電極）は図 1 と同様である。

次に、本発明の第 3 実施態様の作用について、図 5 および図 6 を参照しながら説明する。まず、多核金属分子をテトラヒドロフラン（THF）等の適当な溶媒に溶解した後、図 5 に示したキャピラリー 1 2 に導入する。スキマー 1 3 を通して差動排気すると、キャピラリー出口 1 4 から多核金属分子溶液のミスト 1 5 が発生する。発生した多核金属分子溶液のミスト 1 5 は、高真空中で分子流となり直進する。

一方、小型ルツボ 2 を加熱して高励起電子発生物質の蒸気 1 7 を発生させる。高励起電子発生物質の蒸気 1 7 は、高真空中で分子流となり直進する。発生した高励起電子発生物質の蒸気 1 7 に光 1 1 を照射することにより高励起電子発生物質の蒸気 1 7 を高励起状態にする。イオン化室 4 の拡大図を図 6 に示す。

図 6 に示すように、光 1 1 を集束レンズ 1 0 により集束して窓 9 を通して高励起電子発生物質の蒸気 1 7 に照射すると、高励起電子発生物質の蒸気 1 7 は高励起状態 1 8 となる。この際、光 1 1 の光源としては例えば、色素レーザー等が好ましく用いられる。多核金属分子のミスト 1 5 は、イオン化室 4 において高励起状態の原子 1 8 と衝突し、電荷を受け取ることによって、イオン化される（図中の符号 1 8 a は基底状態に戻った原子を示し、符号 1 9 はイオン化された多核金属分子を示す）。

この実施態様の分子ビーム装置の他の構成や作用、効果は、第 1 実施態様の分子ビーム装置とほぼ同様であるのでそれらの説明は省略する。

第 4 実施態様

5 図 7 (a) 及び図 7 (b) は、本発明の第 4 実施態様を示したものであり、第 3 実施態様と同様に、蒸気圧を持たない多核金属分子に適応した例である。図 7 (a) は第 4 実施態様における多核金属分子のイオン化装置部分を示す図であり、図 7 (b) は図 7 (a) におけるキャピラリー 1 2 及びスキマー 1 3 を説明する拡大図である。

図 7 (a) 及び図 7 (b) に示した多核金属分子のイオン化装置部分には、キャピラリー 1 2 が配置され、キャピラリー 1 2 内には多核金属分子溶液が導入される。キャピラリー 1 2 の外周には通路 2 6 が設けられており、窒素等の不活性ガスが導入される。キャピ
15 ラリー 1 2 の出口部分 1 4 近傍にはスキマー 1 3 が配置される。前記の第 3 実施態様の構成と同様に、管 5 4 には排気管 5 6 及び 5 7 が設けられており、管 5 6 及び 5 7 から排気してスキマー 1 3 から差動排気を行うことにより、キャピラリー出口 1 4 から多核金属分子溶液のミスト 1 5 が発生する。なお、管 5 4 中、キャピラリー 1
20 2 が配置されている部分は大気圧状態であるが、スキマー 1 3 が配置された部分からビーム出口までは真空状態となっている。また、図示していないが、ビーム出口近傍の構成（加速電極、収束電極、走査電極）は図 1 と同様である。

次に、本発明の第 4 実施態様の作用について説明する。まず、多
25 核金属分子はテトラヒドロフラン (THF) 等の適当な溶媒に溶解後、

キャピラリー 12 に導入される。キャピラリー 12 の周囲に形成された外周通路 26 から窒素等の不活性ガスを放出することによって、キャピラリー出口 14 から多核金属分子を含む溶液のミスト 15 を発生させる。キャピラリー出口 14 の前方には少し離れてミスト 15 の軸方向のみの並進速度をもつ流れを取り出すためのスキマー 13 が設けられている。そして、キャピラリー出口 14 とスキマー 13 との間に数 kV の高電圧を印加することにより多核金属分子のミスト 15 の粒径を小さくするとともに電荷を持たせることができる。

一方、スキマー 13 に設けられた円周通路 28 の外周から乾燥した窒素ガスを減圧下で吹き付けて溶媒を蒸発させると、気相の多核金属分子イオン 19 を得ることができる。イオンとなった多核金属分子は第 1、第 2 及び第 3 実施態様と同様に加速、収束されビームとして放出される。

この実施態様の分子ビーム装置の他の構成や作用、効果は、第 1 実施態様の分子ビーム装置とほぼ同様であるのでそれらの説明は省略する。

第 5 実施態様

図 8 は、本発明の第 5 実施態様における多核金属分子のイオン化装置部分を示したものであり、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 等の蒸気圧を持たない多核金属分子あるいは蒸気圧が小さい多核金属分子に適応した例である。

本実施態様は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization: MALDI) 法と呼ばれる手法を利用して実施される。MALDI 法は、紫外線レーザーの波長を特異的に吸収する固体や液体のマトリックスの中に微量の試料を均一に分散させ、レーザー光を照射することにより、試料をイオン化

する方法である。

図 8 に示した分子ビーム装置では、管 5 7 中に多核金属分子が分散されたマトリックス 2 9 が配置される。マトリックス 2 9 には、管 5 7 に設けられた窓 9 を通して、集光レンズ 1 0 により集光された光 1 1 が照射される。管 5 7 の一端には不活性ガス導入口 5 7 a が設けられ、管 5 7 の他端にはイオン化された多核金属分子の放出口 5 7 b が設けられる。放出口 5 7 b の近傍には、イオン化された多核金属分子を真空系へ導入するためのスキマー 1 3 が設けられている。なお、管 5 7 内は大気圧状態であるが、スキマー 1 3 が配置された部分からビーム出口までは真空状態となっている。また、図示していないが、ビーム出口近傍の構成（加速電極、収束電極、走査電極）は図 1 と同様である。

次に、本発明の第 5 実施態様の作用について説明する。まず、多核金属分子の粉末を流動パラフィン等のマトリックス 2 9 に分散させ、セットしておく。強力なレーザー光 1 1 を集束レンズ 1 0 で集束し、窓 9 を通して多核金属分子の粉末の分散された流動パラフィン等のマトリックス 2 9 に照射する。この際、光 1 1 の光源としては例えば、YAG レーザー等が好ましく用いられる。この照射により、マトリックス共々アブレーションを起こさせ、多核金属分子を気化させると同時にイオン化する。不活性ガス（例えばヘリウムガス）3 0 を、不活性ガス導入口 5 7 a に設けられたパルスバルブ 3 1 によりタイミングを同期させて出射し、スキマー 1 3 を通して多核金属分子イオンを真空系に導入する。その後、多核金属分子イオンは、加速、収束されビームとして放出される。

本発明の分子ビーム装置は、化学的に安定な金属クラスター錯体

等の多核金属分子を使うことによって、サイズの揃ったクラスターのビームを安定に得ることができる。また、本発明の分子ビーム装置は、装置の小型化を実現することができる。

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は
5 これらに限定されるものではない。

実施例

図 8 に示した装置を用いて、クラスターイオンビームを発生させた。

10 まず、蒸気圧の小さい多核金属分子 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ をマトリックス（流動パラフィン）に分散させ、該マトリックスを図 8 に示した装置内に設置した。Nd : YAG レーザーの第三高調波（355 nm、パルス）を用いて、該マトリックスにレーザー光を照射して多核金属分子を気化させると同時にイオン化させた。

15 次に、ヘリウムガスを、不活性ガス導入口 57 a に設けられたバルスバルブ 31 によりタイミングを同期させて出射した。多核金属分子イオンを、スキマー 13 を通して真空系に導入し、さらに加速、収束した後、ビームとして放出することができた。

また、多核金属分子の蒸気を質量分析した。その結果を図 9 に示
20 す。図 9 から明らかなように、質量数 1066 の $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ から配位子である CO に対応する 28 毎にピークを観察することができた。すなわち、配位子が整数個抜けた多核金属分子を同時に観察することができる。この事実から、イオン化の際に配位子が外れても多核金属分子の基本構造となる金属骨格が保たれていることがわかる。
25 換言すれば、多核金属分子は金属骨格を保ったままイオン化してお

り、サイズの揃ったクラスターのビームを安定に得ることができる
ことがわかる。

産業上の利用性

- 5 本発明の分子ビーム装置は、化学的に安定な金属クラスター錯体等の多核金属分子を使うことによって、サイズの揃ったクラスターのビームを安定に得ることができる。また、本発明の分子ビーム装置は、装置の小型化を実現することができる。

- 10 したがって、本発明の分子ビーム装置は、基板の超精密加工や修飾に有用である。また、本発明の分子ビーム装置は、クラスターを基板上に堆積させた薄膜の調製にも利用することができる。

- 15 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

請 求 の 範 囲

1. 多核金属分子を用いてイオンビームを生成することを特徴とする多核金属分子ビーム装置。

5

2. 気化又は霧化させた多核金属分子をイオン化することを特徴とする請求項 1 記載の多核金属分子ビーム装置。

3. 気化又は霧化させた多核金属分子を電子衝撃によりイオン化
10 することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

4. 気化又は霧化させた多核金属分子を光照射によりイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

15 5. 気化又は霧化させた多核金属分子をプラズマによりイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

6. 気化又は霧化させた多核金属分子を電界によりイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

20

7. 気化又は霧化させた多核金属分子を高励起電子の電荷交換を用いてイオン化することを特徴とする請求項 2 記載の多核金属分子ビーム装置。

25 8. 多核金属分子を気化させると同時にイオン化することを特徴

とする請求項 1 記載の多核金属分子ビーム装置。

9. 多核金属分子をレーザーアブレーションによりイオン化することを特徴とする請求項 8 記載の多核金属分子ビーム装置。

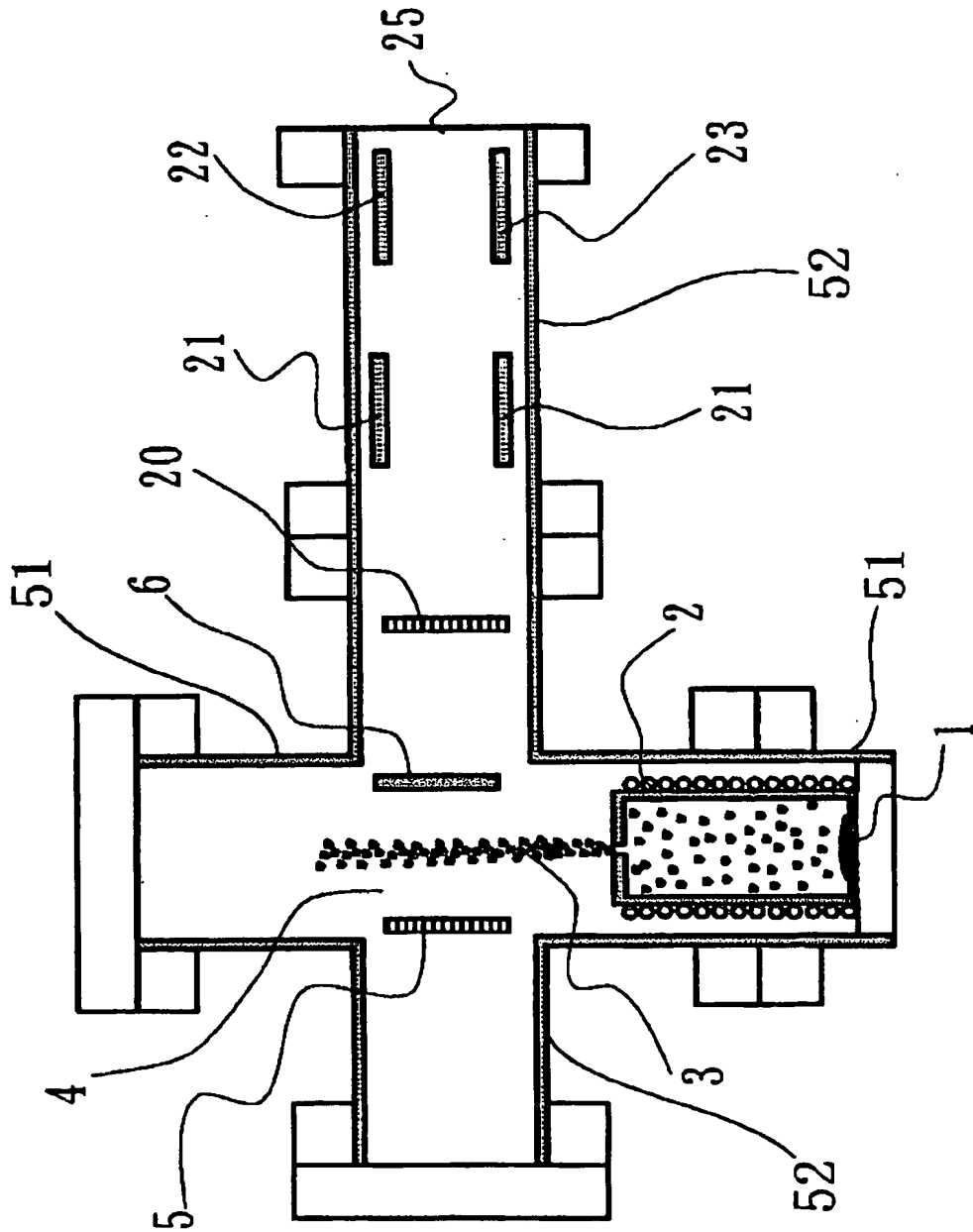
5

10. 多核金属分子を溶媒に溶解後、ミスト状に生成し、該多核金属分子のミストに電荷を与えてイオン化することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の多核金属分子ビーム装置。

10 11. 多核金属分子の気化手段、イオン化手段、加速手段、収束手段および走査手段を備えたことを特徴とする多核金属分子ビーム装置。

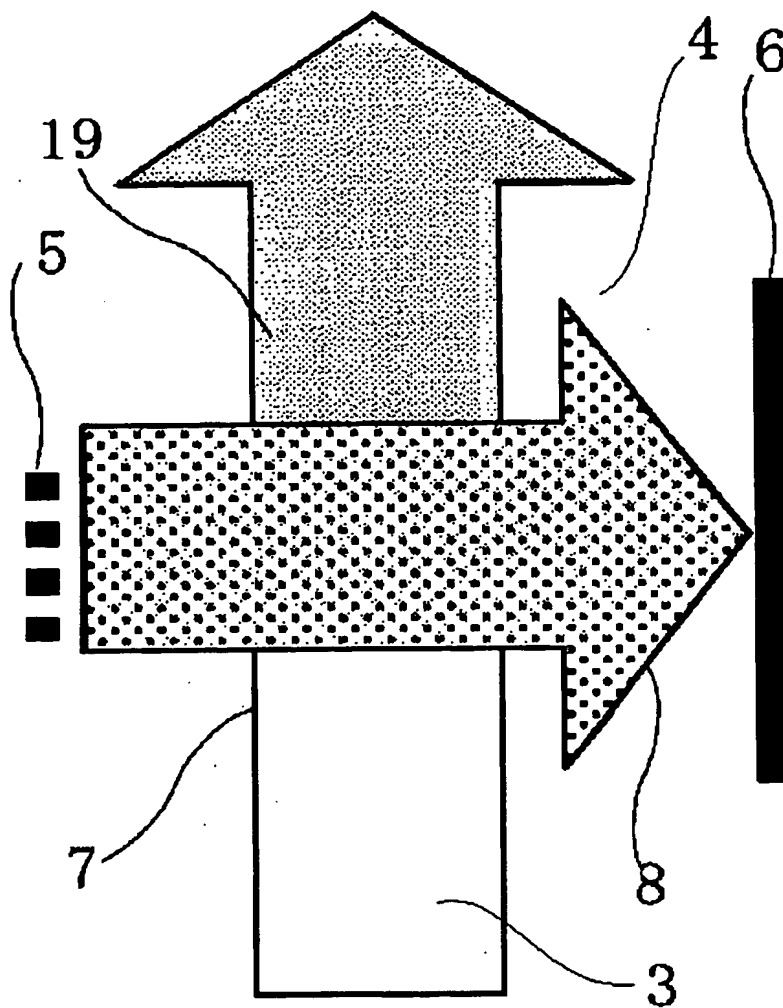
1/9

Fig. 1



2/9

Fig. 2



3/9

Fig. 3 (a)

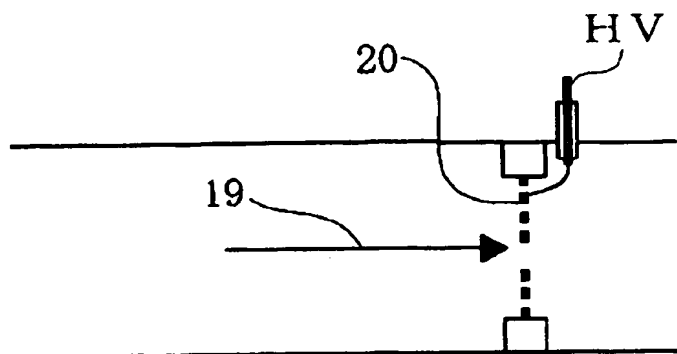


Fig. 3 (b)

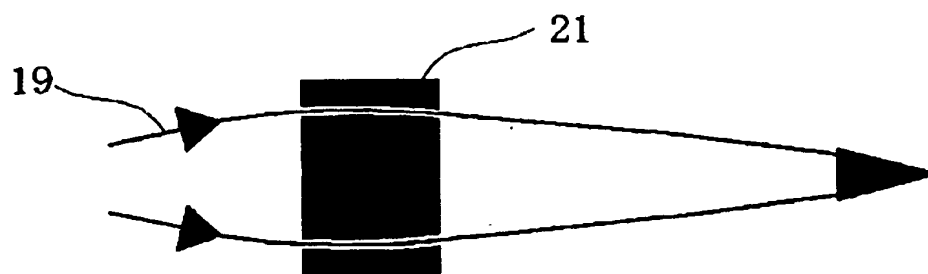
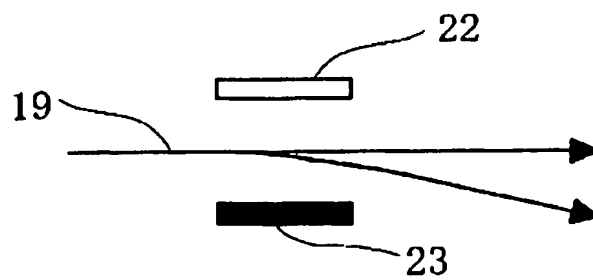
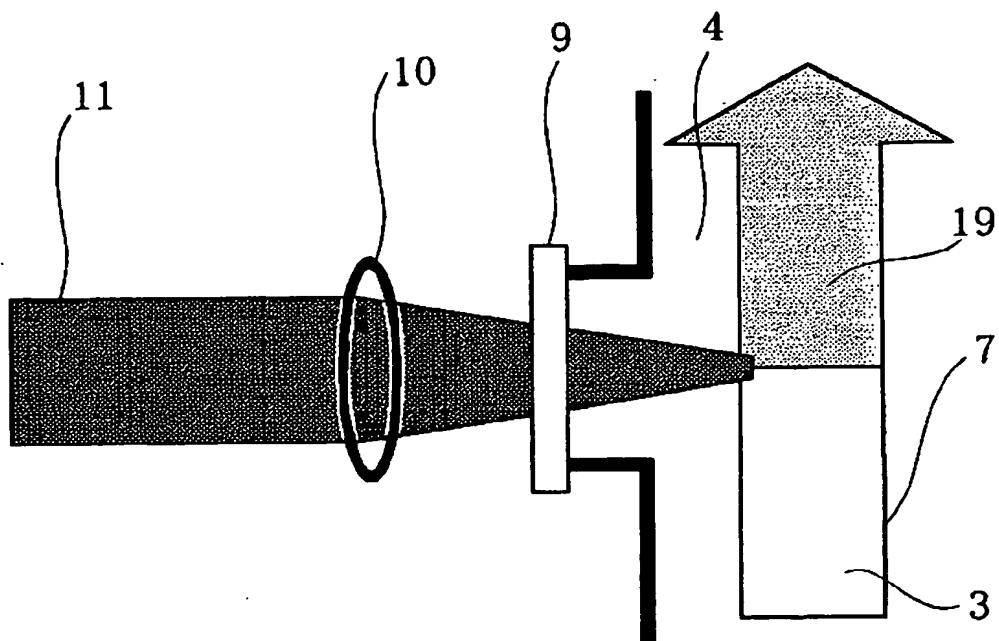


Fig. 3 (c)



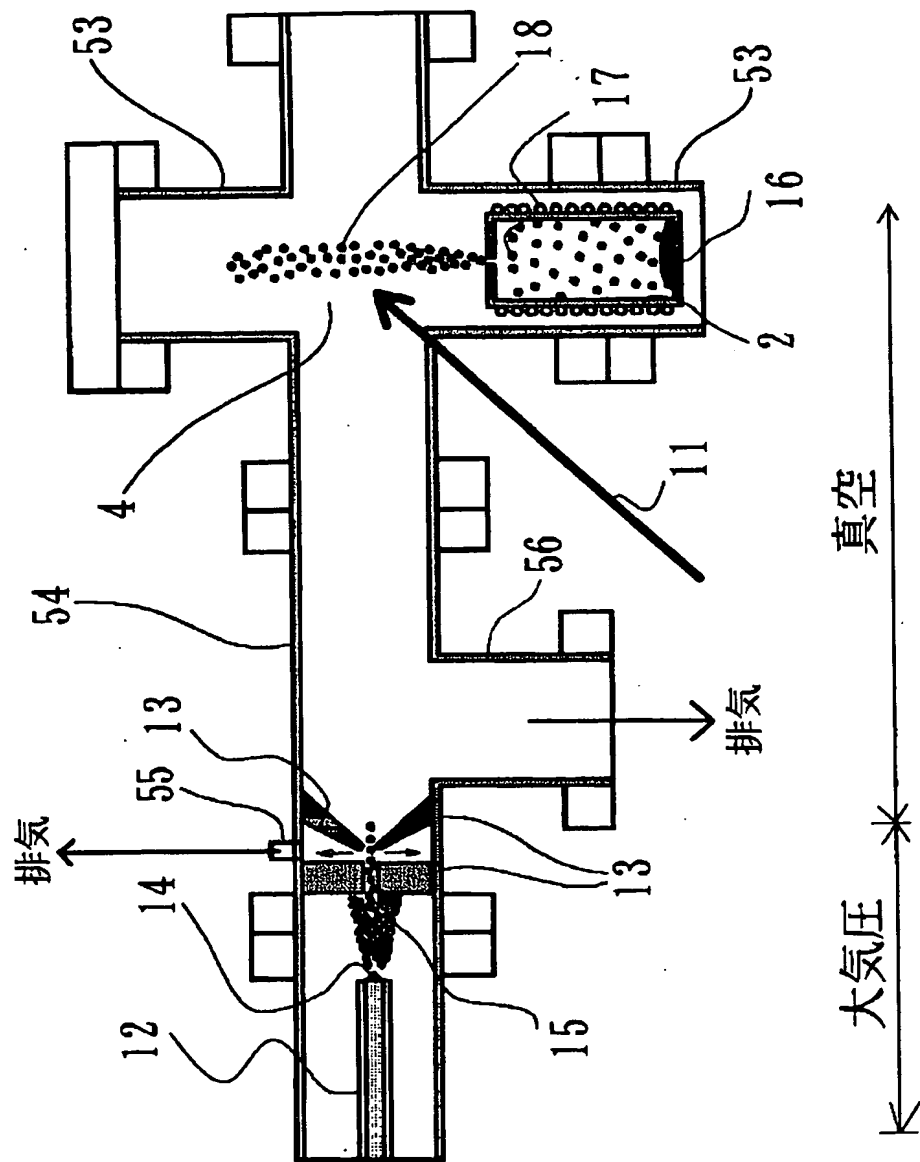
4/9

Fig. 4



5/9

Fig. 5



7/9

Fig. 7 (a)

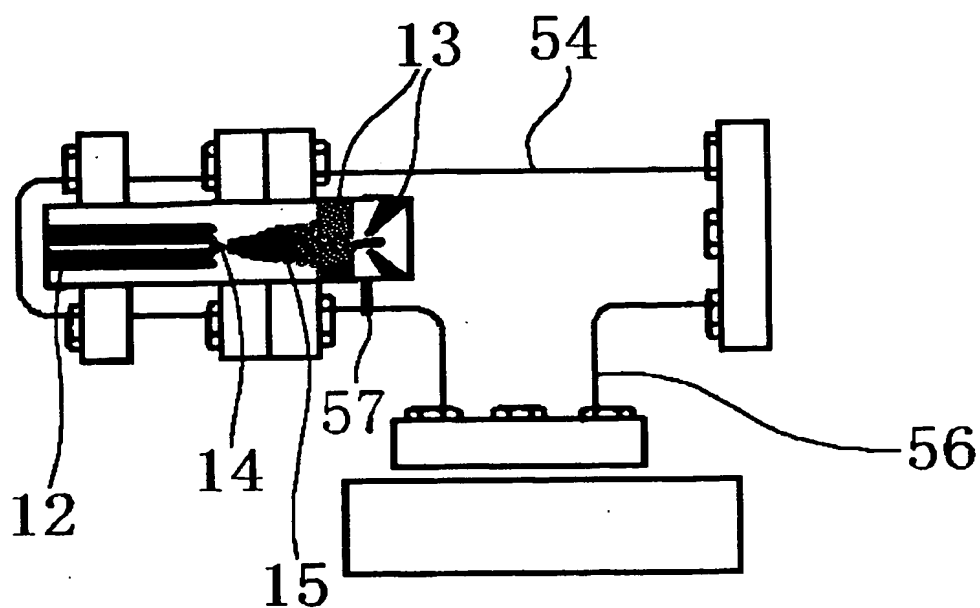
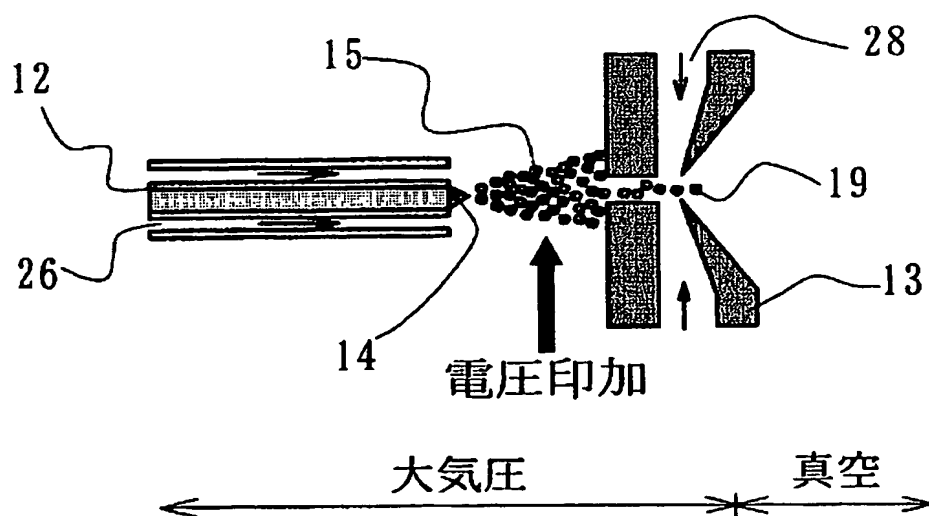
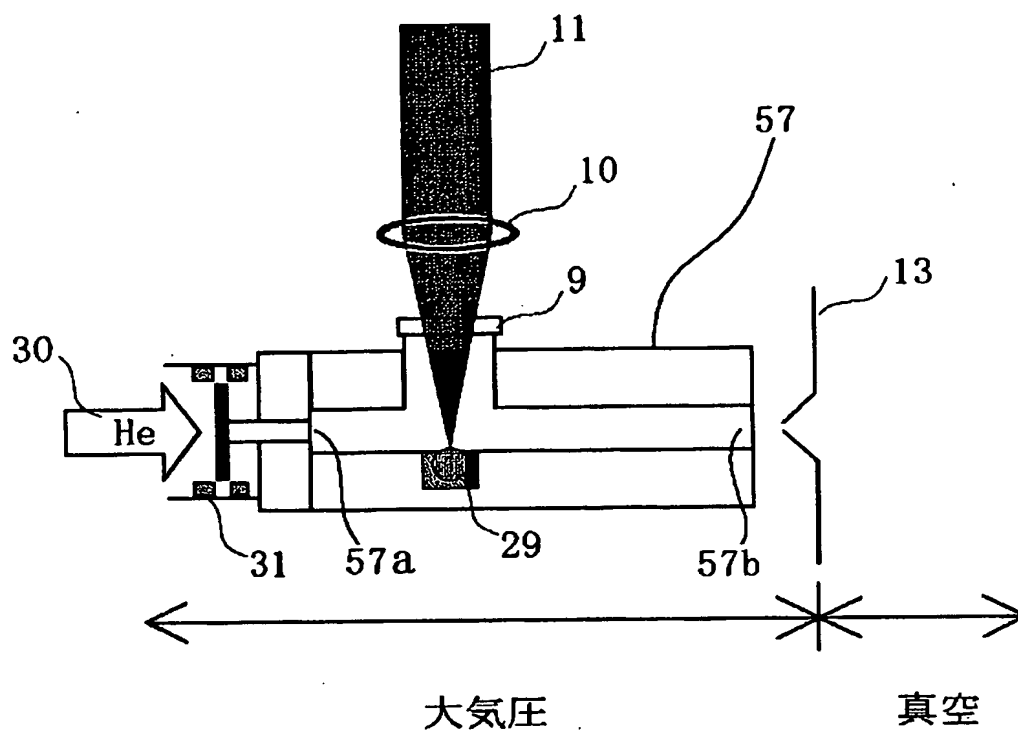


Fig. 7 (b)



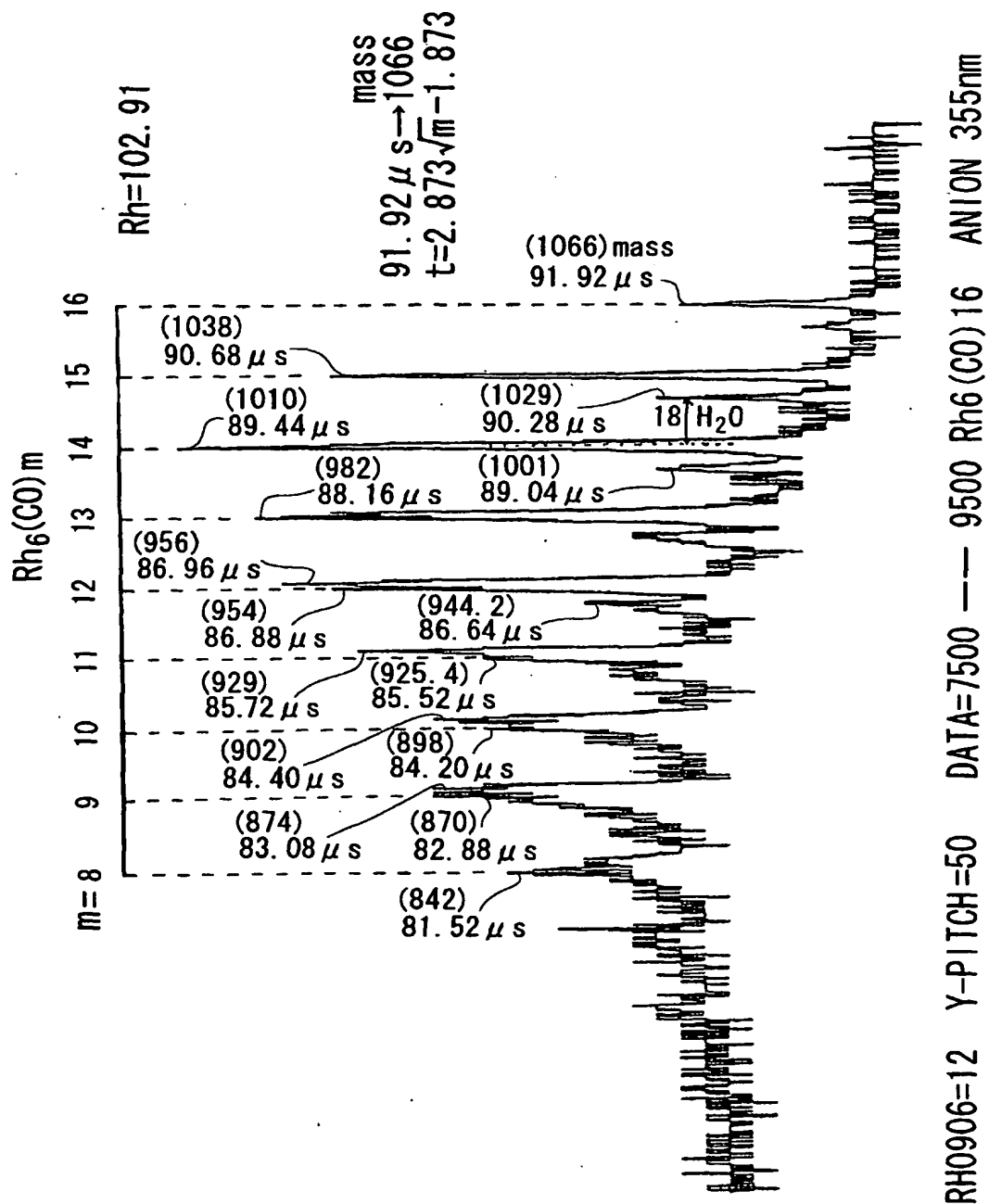
8/9

Fig. 8



9/9

Fig. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01J27/02, 37/08, 27/20, 27/08, 27/24, 27/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01J27/00-27/26, 37/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-196032 A (Hitachi, Ltd.), 15 July, 1992 (15.07.92), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5, 11 3, 4, 6-9
X Y	JP 11-307002 A (Kabushiki Kaisha Tsukuba Kurasuta Kenkyusho), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5, 11 3, 4, 6-9
Y	JP 64-39370 A (NEC Corp.), 09 February, 1989 (09.02.89), Page 1; lower right column (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 July, 2003 (28.07.03)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2003 (12.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-63494 A (Kabushiki Kaisha Nippon Seikosho), 07 March, 1997 (07.03.97), Par. No. [0002] (Family: none)	4, 7
Y	JP 11-111185 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 23 April, 1999 (23.04.99), Full text; all drawings & US 6169288 B1	4, 9
Y	JP 7-296756 A (Hitachi, Ltd.), 10 November, 1995 (10.11.95), Par. Nos. [0006], [0007], [0016] (Family: none)	6, 8
A	JP 2002-56803 A (Agilent Technologies Inc.), 22 February, 2002 (22.02.02), Par. Nos. [0003] to [0007] & EP 1178513 A2	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01J27/02, 37/08, 27/20, 27/08, 27/24, 27/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01J27/00-27/26, 37/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 4-196032 A (株式会社日立製作所) 1992. 07. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 11 3, 4, 6-9
X Y	JP 11-307002 A (株式会社つくばクラスター研究所) 1999. 11. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 11 3, 4, 6-9
Y	JP 64-39370 A (日本電気株式会社) 1989. 02. 09, 第1頁右下欄 (ファミリーなし)	3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 07. 03

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀部 修平

2G 9215

電話番号 03-3581-1101 内線 3225

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-63494 A (株式会社日本製鋼所) 1997. 03. 07, 段落【0002】 (ファミリーなし)	4, 7
Y	JP 11-111185 A (工業技術院長) 1999. 04. 23, 全文, 全図 & US 6169288 B1	4, 9
Y	JP 7-296756 A (株式会社日立製作所) 1995. 11. 10, 段落【0006】, 【0007】, 【0016】 (ファミリーなし)	6, 8
A	JP 2002-56803 A (アジレント・テクノロジーズ・ インク) 2002. 02. 22, 段落【0003】 - 【0007】 & EP 1178513 A2	1-11